

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-507223

(43) 公表日 平成10年(1998) 7月14日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 J 11/08

C 0 8 J 11/08

C 0 8 G 75/02

C 0 8 G 75/02

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平8-512891
(86) (22) 出願日 平成7年(1995)10月2日
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)4月14日
(86) 国際出願番号 PCT/EP95/03900
(87) 国際公開番号 WO96/11968
(87) 国際公開日 平成8年(1996)4月25日
(31) 優先権主張番号 P4436636.1
(32) 優先日 1994年10月13日
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(31) 優先権主張番号 P4438447.5
(32) 優先日 1994年10月28日
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国, フランクフルト・ア
ム・マイン (番地なし)
(72) 発明者 ブリュック, マルティン
ドイツ連邦共和国デー-61276 ヴァイル
ロート, フォルデレ・ヴァルテ 14
(72) 発明者 シュライヒャー, アンドレアス
ドイツ連邦共和国デー-65614 ベゼリッ
ヒ, ツーア・アウスズィヒト 41
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィドの再循環方法

(57) 【要約】

本発明は、ポリアリーレンスルフィド含有物質からポリアリーレンスルフィドを得る方法に関する。このために、ポリアリーレンスルフィド含有物質を溶媒で処理して、ポリアリーレンスルフィドを溶解し、その後に再沈殿させる。本発明はまた、異質の物質を分離することによるポリアリーレンスルフィド含有物質の精製方法と、少なくとも80 m²/gの比表面積を有するポリアリーレンスルフィド粒子と、濾過剤としてのそれらの使用ともに関する。

【特許請求の範囲】

1. ポリアリーレンスルフィド含有物質からポリアリーレンスルフィドを得る方法であって、ポリアリーレンスルフィド含有物質を溶媒で処理して、ポリアリーレンスルフィドを溶解し、その後に沈殿させることを特徴とする方法。

2. 用いるポリアリーレンスルフィド含有物質が粉末、粒状物、成形部品及び変形廃棄物の形状の再循環物である、請求項1記載の方法。

3. 溶媒が、非置換であるか又は置換されている炭素数6～25の単環式又は多環式有機化合物である、請求項1又は2に記載の方法。

4. 化合物がハロゲンによって、好ましくは塩素若しくは臭素によって、アルキル部分が炭素数1～4であるアルコキシ基によって、又はアリアル基によって置換される、請求項3記載の方法。

5. 物質を150℃～360℃、好ましくは180℃～260℃の温度において溶解する、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

6. 物質を昇圧下で溶解する、請求項5記載の方法。

7. 沈殿させるために、溶液をアセトン、トルエン又は水である溶媒中に導入する、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

8. 液体媒質を最初に、1：1から1：100まで、好ましくは1：5から1：10までの比で導入する、請求項1～7のいずれかに記載の方法。

9. ポリアリーレンスルフィドとして、ポリフェニレンスルフィドを用いる、請求項1～8のいずれかに記載の方法。

10. 再沈殿の場合の溶液が室温から最大溶解温度までの温度である、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

11. 溶解物質が沈殿前に不溶性固体を含まない、請求項1～11のいずれかに記載の方法。

12. ポリアリーレンスルフィド含有物質の精製方法であって、ポリアリーレンスルフィド酸化生成物、ポリアリーレンスルフィドエージング生成物、分解生成物、添加剤又は充填材を分離することを含む方法。

13. 少なくとも80m²/gの比表面積を有するポリフェニレンスルフィ

ド粒子。

14. 吸着剤又は濾過剤としての、請求項13記載のポリアリーレンスルフィド粒子の使用。

15. 再循環のための、請求項1～11のいずれかに記載の方法の使用。

16. エンジニアリングプラスチックとしての、請求項1～11のいずれかに記載の方法の生成物の使用。

【発明の詳細な説明】

ポリアリーレンスルフィドの再循環方法

本発明はポリアリーレンスルフィド(PAS)の再循環方法であって、回収されたポリアリーレンスルフィドが通常製造された出発物質に比べて同じの、恐らく改良された生成物性質を有する方法に関する。

再使用するためのポリアリーレンスルフィド廃棄物の“材料再循環”は今までは純粋な等級の汚染されていない生産廃棄物又は規格外バッチの溶融に限定されていた。この場合に、特に同じ添加物及び充填材含量を有する、同じ又は同様な組成のポリアリーレンスルフィド廃棄物のみを用いることが可能である、さもなくばポリマー物質の性質の変化を受容せざるをえなくなるからである。再使用の過程における反復熱応力は一般にポリマー物質の品質低下を生じる。

DE-C 3 4 3 3 9 7 8は、ポリアリーレンスルフィドの反復熱応力が不十分な又は過剰な架橋を生じ、線状ポリアリーレンスルフィド出発物質ではこれは流動特性と粘弾性との劣化を意味することを報告している。

一般に、例えばガラス繊維又は無機物質のような、プラスチック中の多数の充填材は後に加工されるときに損傷される。例えば繊維強化プラスチックの場合には、例えば射出成形プロセスの過程における反復押出は強化繊維の平均繊維長さを重度に減じるので、プラスチックの機械的性質は各処理工程毎にいっそう悪くなる(いわゆる、劣化)。

EP 0 4 6 1 6 5 5 A 1は、低含量のオリゴマーを有するポリアリーレンスルフィドとアッシュとが、ポリアリーレンスルフィドと極性有機溶媒と水とを含む液体反応混合物から、混合物の冷却によってどのように得られるかを述べている。この方法はポリアリーレンスルフィドの製造方法の一部である。

本発明の目的は、ポリアリーレンスルフィドを含む物質から、特に廃棄物からのポリアリーレンスルフィドの回収であり、この場合に充填材若しくは添加剤の含量若しくは性質、物質の不純物若しくは汚染及びエージ(age)は無関係である

べきであり、回収されたポリアリーレンスルフィドは再配合に適するものでもなければならぬ。

本発明は、ポリアリーレンスルフィド含有物質からポリアリーレンスルフィドを得る方法であって、ポリアリーレンスルフィド含有物質を溶媒で処理して、ポリアリーレンスルフィドを溶解し、その後に沈殿させることを特徴とする方法を提供する。

本発明はまた、ポリアリーレンスルフィド含有物質の精製方法であって、ポリアリーレンスルフィド含有物質を溶解し、不溶なポリアリーレンスルフィド酸化生成物、ポリアリーレンスルフィドエージング生成物、分解生成物、組成物生成物、添加剤又は充填材を分離して、得られた溶液からポリアリーレンスルフィドを沈殿させる方法を提供する。

ポリアリーレンスルフィドは、ポリアリーレンスルフィド溶液を冷却することによって又は溶媒を自然蒸発（フラッシュイング）させることによって又は好ましくは液体媒質と混合することによって沈殿させる。液体媒質なる用語はこの場合に、ポリアリーレンスルフィドが殆ど又は全く溶解性を有さない水、有機又は無機溶媒を意味する。液体媒質がオリゴマー及び／又は他の不純物を溶解するならば有利である。このために適した溶媒は例えばアセトンのようなアルデヒド若しくはケト基を有する溶媒、又はトルエンのような芳香族溶媒である。水と混和可能な液体媒質、例えばアセトンは水を含有することができる。液体媒質がPASを溶解するための溶媒と混和可能であるならば有利である。液体媒質は溶媒の混合物から構成されることもできる。混合物は例えばPASの溶解に用いられる溶媒を含むことができる。

液体媒質としてのアセトン又はアセトン含有溶媒混合物の使用は、アセトンが例えば精製のために用いられるポリアリーレンスルフィド不純物のような溶解性成分に対して良好な溶解容量 (take-up capacity) を有するので、特に有利である。アセトンはまた、沈殿したポリアリーレンスルフィドの洗浄に適切であることも実証されている。溶解性成分又は不純物とは、例えば、PAS製造における未転化反応物、製造中に形成される溶解性オリゴマー、溶解性添加剤、アミン化合物

及びスルフィド化合物である。

ポリアリーレンスルフィド含有物質又はポリアリーレンスルフィドの溶解は溶媒中で(a)加熱しながら又は(b)加圧下で加熱しながら行うことができる。

本発明による方法に用いられるポリアリーレンスルフィド物質が充填材と共に供給されるならば、溶解プロセス後にこれらの不溶性成分を分離する。この分離は濾過、沈降、遠心分離又は当業者に熟知の他の方法で行うことができる。不溶性成分は溶解温度における濾過によって有利に分離される。用いることができるフィルターデバイスの例はシングルレールフィルター(single-rail filter)である。ポリアリーレンスルフィド物質が溶解操作中に溶解しない他の物質を含有するならば、これらの物質も同様に濾過によって除去することができる。

不溶性成分の例は金属、例えばPTPEのような不溶性ポリマー、PASの酸化生成物、エージング生成物、及び例えばセラミック物質のような非金属である。

溶解操作と、必要な場合の不要な成分の分離との後で、溶液中に存在するポリアリーレンスルフィドは、沈殿によって又は液体媒質中での再沈殿によって得られる。液体媒質は最初に、1:1から1:100まで、好ましくはポリアリーレンスルフィドを基準にして過剰であるように、1:5から1:10までの比で導入される。再沈殿は室温未満から、即ち20℃未満から30℃までの温度において又は最大溶解温度までにおいて、例えばポリマー溶液を液体媒質中に激しく攪拌しながら導入することによって行うことができる。再沈殿に続いて、新たな液体媒質によって単段階又は多段階洗浄操作を行い、次に乾燥を行う。

沈殿条件を変えることによって、得られる粒子の形態及び形状に影響を与えることができる。例えば、激しく攪拌しながらポリマー溶液を滴加すると羊毛状構造が生ずる。他方では、溶液を静止した(即ち、攪拌されない)媒質に滴加するならば、その結果は球形のポリアリーレンスルフィド粒子である。

本発明による方法に用いることができるPASの溶媒は一般に、400℃までの沸点を有する高沸点溶媒である。PASの適当な溶媒は、非置換であるか又はハロゲン(好ましくは、塩素又は臭素)によって若しくはアルキル部分が炭素数1~4であるアルコキシ基によって若しくはアリアル基によって置換された炭素

数1～25の単環式又は多環式有機化合物である。これらの化合物はフェノール性OH基を有することもできる。適当な溶媒の例はトリフェニルメタン、テトラフェニルメタン、種々なモノー、ジー及びトリクロロベンゼン、N-メチルピロリドン、1, 2, 3-トリフェニルベンゼン、2-及び4-フェニルフェノール、2, 6-ジフェニルフェノール、2, 4, 6-トリクロロフェノール、1-又は2-クロロナフタレン、1-ブロモナフタレン、1-及び2-メトキシナフタレン、1-エトキシナフタレン、2, 6-及び2, 7-ジメトキシナフタレン、1-フェニルナフタレン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジフェニルベンゾフェノン、及びカプロラクタムも、N-メチルカプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、キノリン、イソキノリン、並びに1-シクロヘキシル-2-ピロリドン又は上記溶媒の混合物である。特に好ましい溶媒は、溶解を加熱しながら行う場合には(溶解変形(a))クロロナフタレン、メトキシナフタレン、ベンゾフェノン又はキノリンであり、溶解を加圧下で加熱しながら行う場合には(溶解変形(b))アニソール又はクロロベンゼンである。

用いられるPASの不純物が溶解状態で留まる溶媒を用いることが有利である。この効果によって、冷却して、PASを沈殿させるときに精製を達成することができる。精製は溶媒の自然蒸発時に例えば揮発性不純物の除去によって達成されることもできる。

ポリアリーレンスルフィド含有物質を150℃～360℃、好ましくは180℃～260℃の温度において溶媒によって処理して、溶解を行う。得られる溶液は低粘性である。溶解は一般に大気圧で行われる。しかし、ポリアリーレンスルフィド物質は昇圧下で溶解することもできる。後者の操作では、溶液を例えば加熱された噴霧塔内でノズルから減圧して、ポリアリーレンスルフィドの微粒子を生じさせる場合には、液体媒質中の沈殿を省略することができる。溶液が固体成分を含有する場合には、これらの固体成分は噴霧乾燥の前に加圧濾過によって除去することができる。この操作が加圧下で行われ、溶液が加熱された噴霧塔中に導入されるならば、溶媒は頂部から取り出され、凝縮される。溶液の熱容量は例

えばクロロベンゼンを完全に蒸発させるために充分であるので、追加の乾燥はある種の条件下でのみなお必要であるにすぎない。

高圧下のポリマー溶液が液体媒質中への放出によって自然に減圧されるならば、例えば、繊維質凝塊が得られる。この方法は噴霧乾燥に関して付加的な精製効果をももたらす。

化学的な見地から、本発明の方法によって得られるポリアリーレンスルフィド生成物は出発物質として用いられるポリアリーレンスルフィド物質に相当する。しかし、このこと以上に、特に望ましい性質が特別な変化及び／又は改良を受けることができる。したがって、再沈殿の性質(nature)、再沈殿温度、再沈殿剤、溶媒及び溶液中のポリマー濃度に依存して、例えば、形状、結晶含量、分子量分布、平均分子量及び、既述したように、生成物の形状に影響を与えることが可能である。これに関しては、“比表面積の大きいポリアリーレンスルフィドパーツとそれらの製造方法”なる名称のドイツ特許出願P 4 4 3 8 4 4 7. 2 (1994年10月26日出願)が参照される、この出願では性質に対するこれらの変化が詳細に考察されている。一般に、得られる粒子の比表面積と得られるポリアリーレンスルフィド物質中の非晶質割合とは増大する。

大きい比表面積を有するPAS粒子を本発明による方法によって製造することができる。PAS粒子の大きい表面積は、例えばオゾン及びNO₂の除去における濾過剤(filter material)又は吸着剤用途に特に有利である。オゾン濾過剤としてのPASの使用は、名称“気体及び液体からオゾンを除去するための濾過剤と方法”の出願番号(file reference)P 4 3 1 4 7 3 4. 8を有するドイツ出願(1993年5月4日付け)に述べられており、これは本明細書に援用される。

ポリアリーレンスルフィド粒子の特に大きい比表面積は、ポリマーを大気圧又は減圧下及び180～360℃の範囲内の温度においてポリマーを溶媒に溶解し、ポリマー溶液を室温に冷却し、冷却した溶液をポリマーが溶解しない液体(例えばアセトン)によって室温において処理することによって得られる。この液体による洗浄と緩和な加熱下での乾燥とは少なくとも80 m²/gの比表面積を有するポリアリーレンスルフィド粒子を生じる。特定の操作に従って、例えば約1

0 m²/g の比表面積を有するポリアリーレンスルフィド粒子を製造することが可能である。

用いられる分析方法は示差走査熱量測定 (DSC)、時間走査 (time sweep) (time swp.) 及び周波数走査 (frequency sweep) (freq. swp.) レオロジー分析、熱重量分析 (TG)、沈降温度 (settling temperature)、BET 表面積、GC/MS 分析、及び X 線ディフラクトメトリー (XRD) である。

本発明による方法に用いるために適したポリアリーレンスルフィド含有物質の例はいわゆる再循環物質 (recyclate)、即ち、ポリアリーレンスルフィドの加工からの廃棄物、及び回収のために集められたポリアリーレンスルフィド物質、例えばもはや機能しない器具の使用済み部品 (part)、及び他の加工されたポリアリーレンスルフィド成形部品である。これは純粋なポリマーであることも充填材及び/又は強化材をブレンドしたポリマーであることも可能である。

回収のために送られるポリアリーレンスルフィドは少なくとも 1 個のアリーレンチオエーテル基を含む式 (I) の反復単位を含有する線状又は分枝ポリアリーレン化合物である：



式中、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、W、X、Y 及び Z は、相互から独立的に、同一又は異なるものである。インデックス n、m、i、j、k、l、o 及び p は整数 0、1、2、3 又は 4 であり、これらの合計は少なくとも 2 でなければならない。式 (I) 中の Ar¹、Ar²、Ar³ 及び Ar⁴ は単純なアリーレン系又は、直接パラー、メター又はオルトー結合した、炭素数 6 ~ 18 のアリーレン系である。W、X、Y 及び Z は -SO₂-, -S-, -SO-, -O-, -CO-, -CO₂-, 炭素数 1 ~ 6 のアルキレン若しくはアルキリデン基、及び -NR¹ 基 (R¹ は炭素数 1 ~ 6 のアルキル又はアルキリデン基である) から選択される結合基である。式 (I) のアリーレン系は、それらの化学構造によると、相互から独立的に 1 個以上の共通の官能基を付加的に含み、このような官能基の例はアルキルラジカル、ハロゲン、又はスルホ、アミノ、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル若

しくはカルボキシ基である。式(I)の単位を含むブロックコポリマーを用いることも可能である。

好ましいポリアリーレンスルフィドは、反復単位： $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-$ を有するポリフェニレンスルフィド(PPS)であり、これは“Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”，A21巻，B. Elvers, S. Hawkins及びG. Schultz(編集)，VCH，ワインハイム-ニューヨーク，1992，463頁に述べられており、この文献は本明細書に援用される。スルホン基を含有するポリアリーレンスルフィドの合成はChimia, 28(9)，(1974)567に述べられている。

ポリフェニレンスルフィドは一般に1，4-結合した芳香族単位を含有する。これはまた、50モル%までの割合で、1，2-及び/又は1，3-結合の芳香単位をも含む。

適当なポリアリーレンスルフィドは、ゲル透過クロマトグラフィーによって測定して、一般に4000～200,000、好ましくは10,000～150,000、特に25,000～100,000の平均分子量 M_w を有するポリアリーレンスルフィドである。

ポリアリーレンスルフィド酸化生成物は、スルフィド架橋($-\text{S}-$)が部分的に又は完全にスルホキシド($-\text{SO}-$)又はスルホン基($-\text{SO}_2-$)に転化しており、ポリアリーレンスルフィドのための有機溶媒中にもはや溶解しないポリアリーレンスルフィドである。ポリアリーレンスルフィドエージング生成物の例は、ポリアリーレンスルフィドのための有機溶媒中にもはや溶解しない架橋したポリマーである。ポリアリーレンスルフィド分解生成物の例は、化学的に変化した又は開裂したアリーレン単位又はその一部を含むことができ、ポリアリーレンスルフィドの溶解特性とは異なる溶解特性を有する、比較的短鎖のポリアリーレンスルフィドである。ポリアリーレンスルフィド分解生成物は無変化のポリアリーレンスルフィドに比べて有機溶媒中に大きい溶解性も小さい溶解性も有することができるので、その結果、分離が可能である。

回収されたポリアリーレンスルフィドは、合成から得られた物質に比べて性質の点で品質の低下なく、エンジニアリングプラスチックとして再使用可能である。回収ポリアリーレンスルフィドは、比表面積の増大のために、例えば汚染物質フィルター又は吸着剤として適切である。

PAS回収プロセスは品質の低下なく数回行うことができる。

実施例 1

US-A-3, 354, 129に従って製造された、平均粒度1mmを有するポリアリーレンスルフィド粉末（簡略にはPPS）30gを300mlの1-クロロナフタレン中に導入し、混合物をスターラー、温度計及び冷却管を備えた装置中で235℃に加熱すると、この加熱中にPPS物質は完全に溶解する。この溶液を溶解温度においてさらに45分間加熱する。

(1a) : 高温ポリマー溶液を激しく攪拌しながら3リットルの冷却アセトン（約0℃）に加える（高温再沈殿）。

(1b) : ポリマー溶液を室温（約25℃）に冷却させる。ゼリー状ポリマー溶液が形成される。ポリマー溶液を室温において3リットルのアセトン中に激しく攪拌しながら溶解させる。ポリマーが沈殿する（低温再沈殿）。

(1a) 又は (1b) からの再沈殿生成物をシルクフィルターエレメントを有する吸引フィルターによって濾別して、アセトンと水とによって強度に洗浄する。アセトン中での再懸濁とその後の新たな吸引濾過と洗浄とが精製操作を完成する。減圧下、70℃において一定重量になるまで乾燥を行う。

用いた無処理PPS物質に比した生成物の収率と性質とを表1に記載する。

実施例 2

溶媒として1-メトキシナフタレンを用いて実施例1を繰り返した。生成物の収率及び性質を表1に記載する。

表 1

	出発物質	実施例 1 生成物		実施例 2 生成物	
		1 a	1 b	2 a	2 b
収率 (%)	-	97.1	96.0	97.2	96.8
融点 [°C]	273	275	274	280	279
結晶化熱 [J/g]	-37.9	-34.8	-36.7	-38.7	-41.8
比表面積 [m ² /g]	30.3	134.1	84.5	178.2	59.2

表 1 は、生成物の融点が出発物質に比べて上昇し、この上昇が精製度の向上によると考えられることを示す。回収生成物の比表面積の変化は顕著である。生成物中の非晶質成分の結晶質成分に対する比を X 線ディフラクトメーターを用いて定性的に測定した。この評価は、特に再沈殿を最大溶解温度で実施する場合には、用いた出発物質に比べて非晶質成分の増加を実証した。室温では、生成物中の非晶質成分の結晶質成分に対する比は出発物質の同比に匹敵する。沈殿しなかった物質の粘度分析は P P S の溶解中の温度処理によって付加的な架橋形成が無いこと実証した。平均分子量は一定に留まったか又はやや減少を示した。平均分子量の減少は、恐らく用いた P P S 中のオリゴマー成分がプロセス中に分離した結果であると思われる。

実施例 3

40 重量%のガラス繊維含量を有する繊維強化 P P S の再循環物 2 g を 50 ml の 1-クロロナフタレンと共に実施例 1 (1 b) に述べた通りの装置中に導入し、240 °C に加熱した。単層フィルターを有する油加熱(oil-heated)フィルター要素を用いて、分離を行った。生成物を 25 °C においてアセトン中で再沈殿させた。これを仕上げ処理し、実施例 1 に述べたように特徴付けた。得られた値は表 1 に示した値に一致した。

実施例 4 a

室温において再沈殿させた実施例 (1 a) からの P P S 物質を実施例 (1 a) に従って再度処理した。この生成物の性質は実施例 1 からの生成物 (1 回処理)

の性質と異ならなかった。

実施例 4 b

実施例 4 からの生成物の反復沈殿は性質が変化しないことを実証した。

実施例 5

充填材を添加しない P P S の再循環物をオートクレープ中でクロロベンゼンによって処理した。表 2 に示した温度において発生したクロロベンゼンの蒸気圧は $9 \times 10^5 \sim 1.4 \times 10^6$ Pa の範囲内であった。記載した溶解温度での 20 分間の滞留時間において、表 2 に示した濃度が得られた。記載した最高濃度のその後の、ノズルから加熱された噴霧塔への自然減圧は微粒状 P P S 粉末を生じた。溶媒を頂部から取り出して、凝縮した。D S C、時間走査及び周波数走査による分析の結果は、出発物質に比べて溶解温度の差を示さなかった。

表 2

温度 [°C]	P P S 濃度 [重量%]
235	10
239	20
242	30
245	40
250	50
260	60

実施例 6 : P P S (M_w 90,000) の性質

異なる比表面積を有する種々な P P S サンプルの細孔容積と、オゾンに関するフィルター特性とを測定した。

F i s o n s I n s t . からの機器を用いた窒素吸着によって、B E T 法に従って比表面積を測定した。

P P S のオゾン容量分析に関するガス供給パラメーター :

オゾン濃度 : 10 g/m^3

酸素流量 : 100 l/時

滞留時間 : $0.5 \sim 1 \text{ 秒間}$

質量流量 O₃ : 1 g/時

PPSサンプルの重量： 6.2 g

PPSサンプル6.1 (表3) は、250℃において2時間貯蔵したPPS粉末 (サンプル7.2) から成る。

PPSサンプル6.2 (表3) は、0.2～1mmの粒度を有する無処理PPS粉末 (M_w 90,000) である。

PPSサンプル6.3 (表3) は、1-クロロナフタレン中での高温再沈殿を受けたPPSから成る。

PPSサンプル6.4 (表3) は、メトキシナフタレン中での低温再沈殿を受けたPPSから成る。

表3

サンプル	比表面積	細孔容積	負荷容量 (loading capacity)
	m^2/g	cm^3/g	%
6.1	2.72	0.058	フィルター作用なし
6.2	30.3	0.301	16.3
6.3	84.5	0.764	21.5
6.4	178.2	1.045	測定されず

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1996年11月4日

【補正内容】

請求の範囲

1. ポリアリーレンスルフィド含有再循環物質からポリアリーレンスルフィドを再循環させる方法であって、該物質を150℃～360℃において溶媒によって処理して、ポリアリーレンスルフィドを溶解させ、その後に沈殿させる方法。

2. 再循環物質が加工廃棄物を含むか、又は回収のために集められた部品の形状であり、用いられる再循環物質が純粋なポリマーであるか又は充填材及び／又は強化剤をブレンドされたポリマーである、請求項1記載の方法。

3. 溶媒が、非置換であるか又は置換されている炭素数6～25の単環式又は多環式有機化合物である、請求項1又は2に記載の方法。

4. 化合物がハロゲンによって、好ましくは塩素若しくは臭素によって、アルキル部分が炭素数1～4であるアルコキシ基によって、又はアリアル基によって置換される、請求項3記載の方法。

5. 物質を80℃～260℃の温度において溶解する、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

6. 物質を昇圧下で溶解する、請求項1～5のいずれかに記載の方法。

7. 液体媒質がアセトン又はトルエンである、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

8. 比がポリアリーレンスルフィドに基づいて1:1から1:100までである、請求項1～7のいずれかに記載の方法。

9. ポリアリーレンスルフィドとして、ポリフェニレンスルフィドを用いる、請求項1～8のいずれかに記載の方法。

10. 再沈殿の場合の溶液が室温から最大溶解温度までの温度である、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

11. 溶解物質が沈殿前に不溶性固体を含まない、請求項1～10のいずれかに記載の方法。

12. ポリアリーレンスルフィド酸化生成物、ポリアリーレンスルフィドエーミング生成物、分解生成物、充填材又は他の不溶性物質を分離する、請求項1記載の方法。

13. 該比が1:5から1:10までである、請求項8記載の方法。

14. 吸着剤又は濾過剤としての、少なくとも $80\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有するポリアリーレンスルフィド粒子の使用。

15. エンジニアリングプラスチックとしての、請求項1～13のいずれかに記載の方法によって製造される生成物の使用。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 95/03900		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G75/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,5 039 788 (BOBSEIN REX L ET AL) 13 August 1991 see claim 1	1
X	EP,A,0 594 186 (PHILLIPS PETROLEUM CO) 27 April 1994 see claim 1	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010 no. 107 (C-341), 22 April 1986 & JP,A,60 235838 (KUREHA KAGAKU KOGYO KK) 22 November 1985. see abstract	1
A	EP,A,0 202 537 (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 26 November 1986	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Δ" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 January 1996		Date of mailing of the international search report 19.02.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patendaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 95/03900

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5039788	13-08-91	US-A- 5075420	24-12-91
EP-A-0594186	27-04-94	US-A- 5374709	20-12-94
		CA-A- 2103628	24-04-94
		JP-A- 6192424	12-07-94
EP-A-0202537	26-11-86	JP-B- 5021137	23-03-93
		JP-A- 61255933	13-11-86
		US-A- 4769442	06-09-88

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 P4444247.5

(32)優先日 1994年12月13日

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), JP, KR, SG, US

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.